

PCT/JP01/06003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

11.07.01

REC'D 27 JUL 2001

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月19日

出願番号

Application Number:

特願2000-218179

出願人

Applicant(s):

昭和電工株式会社

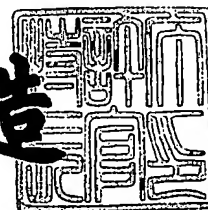
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2001年 5月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3040347

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H110399

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 16/32

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中の洲 2 昭和電工株式会社 大分生
産・技術統括部内

【氏名】 甲斐 和史

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中の洲 2 昭和電工株式会社 大分生
産・技術統括部内

【氏名】 太田 啓介

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中の洲 2 昭和電工株式会社 大分生
産・技術統括部内

【氏名】 門脇 靖

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094237

【弁理士】

【氏名又は名称】 矢口 平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特2000-218179

【包括委任状番号】 9702281

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

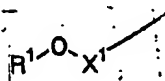
【発明の名称】 新規なフマル酸エステル誘導体、該誘導体の製造方法、該誘導体を含む重合性組成物及びその硬化物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表される基を末端基として有し、且つ一般式 (2) で表される基を繰り返し単位として有することを特徴とするフマル酸エステル誘導体。

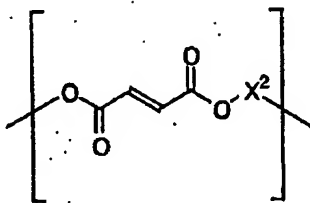
一般式 (1)

【化 1】



一般式 (2)

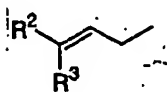
【化 2】



(一般式 (1) において、 R^1 はそれぞれ独立に構造式 (1) 又は構造式 (2) を表す。また、一般式 (1) 又は一般式 (2) において、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に 2 個～6 個の水酸基を有する炭素数 2～炭素数 30 の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。ただし、 X^1 、 X^2 はエステル結合によって、さらに一般式 (1) を末端基とし、一般式 (2) で表される基を繰り返し単位とする分岐構造を有することが出来る。)

構造式 (1)

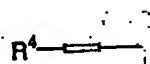
【化 3】



(構造式 (1) において、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に水素又は炭素数 1～炭素数 5 のアルキル基を表す。)

構造式 (2)

【化 4】

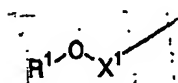


(構造式 (2) において、 R^4 は水素又は炭素数 1 ～炭素数 6 のアルキル基を表す。)

【請求項 2】 一般式 (1) で表される基を末端基として有し、且つ一般式 (2) で表される基及び／又は一般式 (3) で表される基を繰り返し単位として有することを特徴とするフマル酸エステル誘導体。

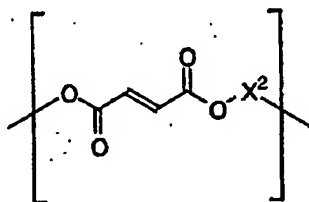
一般式 (1)

【化 5】



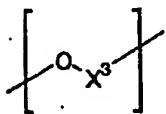
一般式 (2)

【化 6】



一般式 (3)

【化 7】

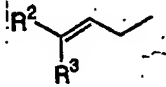


(一般式 (1) において、 R^1 はそれぞれ独立に構造式 (1) 又は構造式 (2) を表す。また、一般式 (1) ～一般式 (3) において、 X^1 , X^2 , X^3 はそれぞれ独立に 2 個～6 個の水酸基を有する炭素数 2 ～炭素数 30 の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。ただし、 X^1 , X^2 , X^3 はエステル結合及び／又はエーテル結合によって、さらに一般式 (1) を末端基とし、一般式 (2) で表

される基及び／又は一般式（３）で表される基を繰り返し単位とする分岐構造を有することが出来る。）

構造式（１）

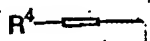
【化 8】



（構造式（１）において、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に水素又は炭素数１～炭素数５のアルキル基を表す。）

構造式（２）

【化 9】



（構造式（２）において、 R^4 は水素又は炭素数１～炭素数６のアルキル基を表す。）

【請求項 3】 一般式（２）で表される繰り返し単位の繰り返しの回数が１～１０の範囲のいずれかであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のフマル酸エステル誘導体。

【請求項 4】 一般式（３）で表される繰り返し単位の繰り返しの回数が１～５の範囲のいずれかであることを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載のフマル酸エステル誘導体。

【請求項 5】 一般式（１）の R^1 のうち８０％以上が構造式（２）であることを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載のフマル酸エステル誘導体。

【請求項 6】 構造式（２）における R^4 が、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、及び *i*s o-プロピル基からなる群のいずれか一種以上であることを特徴とする請求項 1～請求項 5 のいずれかに記載のフマル酸エステル誘導体。

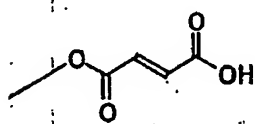
【請求項 7】 一般式（１）～一般式（３）における X^1 、 X^2 、 X^3 が、それぞれ独立にアルキレンジオール、脂環式ジオール、及び芳香族ジオールからなる群の少なくとも一種から選ばれたアルコールから誘導された有機残基であること

を特徴とする請求項1～請求項6のいずれかに記載のフマル酸エステル誘導体。

【請求項8】 末端基の少なくとも一つ以上が、構造式(3)で表される基であることを特徴とする請求項1～請求項7のいずれかに記載のフマル酸エステル誘導体。

構造式(3)

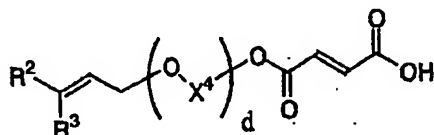
【化10】



【請求項9】 一般式(4)で表される請求項8に記載のフマル酸エステル誘導体。

一般式(4)

【化11】



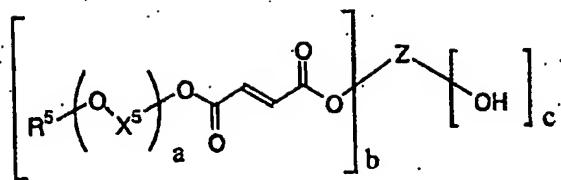
(一般式(4)において、 X^4 は一般式(4)中、 d 個存在する X^4 においてそれぞれ独立に炭素数2～炭素数4のアルキレン基または炭素数5～炭素数12のシクロアルキレン基を表し、 d は1～5の整数のうちいずれかを表す。また、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に水素又は炭素数1～炭素数5のアルキル基を表す。)

【請求項10】 末端基の少なくとも一つ以上が水酸基であることを特徴とする請求項1～請求項9のいずれかに記載のフマル酸エステル誘導体。

【請求項11】 一般式(5)で表される請求項10に記載のフマル酸エステル誘導体。

一般式(5)

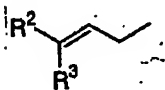
【化 1 2】



(一般式 (5) において、Z は三価～六価の多価アルコールの有機残基、 R^5 は構造式 (1) 及び／又は構造式 (2) であり、 X^5 は一般式 (5) 中に a 個存在するそれぞれの X^5 においてそれぞれ独立に炭素数 2～炭素数 4 のアルキレン基または炭素数 5～炭素数 12 のシクロアルキレン基を表し、 a は 1～5 の整数、 b は 1～6 の整数で、 c は 0～5 の整数でかつ $b + c$ が 3～6 である。)

構造式 (1)

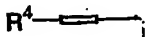
【化 1 3】



(構造式 (1) において、 R^2 , R^3 は、それぞれ独立に水素又は炭素数 1～炭素数 5 のアルキル基を表す。)

構造式 (2)

【化 1 4】



(構造式 (2) において、 R^4 は水素又は炭素数 1～炭素数 6 のアルキル基を表す。)

【請求項 1 2】 請求項 1～請求項 11 のいずれかに記載のフマル酸エステル誘導体において、該フマル酸エステル誘導体の製造方法が、末端基に少なくとも一つ以上の構造式 (3) を有し且つ一般式 (2) を繰り返し単位として有するフマル酸エステル誘導体と、2 個～6 個の水酸基を有する炭素数 2～炭素数 30 の多価アルコールとを触媒の存在下に反応させることを特徴とするフマル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項 1 3】 請求項 1～請求項 11 のいずれかに記載のフマル酸エステル

誘導体において、該フマル酸エステル誘導体の製造方法が、末端基に少なくとも一つ以上の構造式（３）を有し且つ一般式（２）を繰り返し単位として有するフマル酸エステル誘導体と、２個～６個の水酸基を有する炭素数２～炭素数３０の多価アルコールとをスルホニルクロリドと塩基の存在下に反応させることを特徴とするフマル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項１４】 ２個～６個の水酸基を有する炭素数２～炭素数３０の多価アルコールが、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、及びジペンタエリスリトール、並びにこれらとエチレンオキシド、プロピレンオキシドとの付加物からなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項１２又は請求項１３に記載のフマル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項１５】 末端基として構造式（１）を有するフマル酸エステル誘導体の末端基に対して、該末端基の異性化反応を触媒の存在下に行うことにより、末端基を構造式（２）に変換することを特徴とする、末端基に構造式（２）を有するフマル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項１６】 末端基として構造式（１）を有するフマル酸エステル誘導体が、請求項１～請求項１１のいずれかに記載のフマル酸エステル誘導体であることを特徴とする、請求項１５に記載の末端基に構造式（２）を有するフマル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項１７】 異性化反応において、末端基として構造式（１）を有するフマル酸エステル誘導体における構造式（１）の８０％以上を構造式（２）に変換することを特徴とする、請求項１５又は請求項１６のいずれかに記載の末端基に構造式（２）を有するフマル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項１８】 異性化反応に用いる触媒が、パラジウム、ロジウム、及びルテニウムの少なくとも一種以上を含んだ触媒であることを特徴とする請求項１５～請求項１７のいずれかに記載の末端基に構造式（２）を有するフマル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項１９】 請求項１～請求項１１のいずれかに記載のフマル酸エステル誘導体を含有することを特徴とする重合性組成物。

【請求項20】 請求項1～請求項11のいずれかに記載のフマル酸エステル誘導体・・・1質量%～99質量%

及び

不飽和ポリエステル、(メタ)アクリレートを有するオリゴマー、及びラジカル重合性単量体からなる群から選ばれたの少なくとも一種以上の化合物・・・1質量%～99質量%

を含有することを特徴とする請求項19に記載の重合性組成物。

【請求項21】 請求項19又は請求項20に記載の重合性組成物・・・100質量部

及び

ラジカル重合開始剤・・・0.01質量部～15質量部

を含有することを特徴とする重合性組成物。

【請求項22】 請求項19～請求項21のいずれかに記載の重合性組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ラジカル重合性に優れ、光や熱で重合物を与えることができ、さらに、各種ポリマーの架橋剤として使用でき、特に、塗料、コーティング、接着剤、シーリング材など、空気下での硬化が要求される分野に利用可能な新規なフマル酸エステル誘導体、該誘導体の製造方法、該誘導体を含む重合性組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、二重結合を有する多官能化合物は、重合性組成物の原材料等として多くの用途で使用されている。

【0003】

これらの重合性組成物の硬化方法としては、光や熱によるラジカル重合が主流である。中でも、近年、特に経済性の観点から、紫外線(UV)による高速光重

合が行われている。高速光重合用の重合性組成物として用いられるものには、一般にアクリル系化合物、不飽和カルボン酸エステル系化合物が挙げられる。しかしこれらの化合物には以下のような課題が残されている。

【0004】

アクリル系化合物の架橋モノマーは、UV硬化において比較的短時間に硬化ができるため、様々な塗料、コーティング等UV硬化材料へ応用されているが、比較的皮膚刺激性が高いことや、酸素による硬化阻害を受けやすいために薄膜を成形する際にベタツキを生じやすい等の欠点がある。

【0005】

一方、不飽和カルボン酸エステル系化合物は、フマル酸やマレイン酸のジアルキルエステル類などが知られているが、単独でのラジカル重合性に乏しく、他の樹脂への共重合でも、架橋度不足のため得られる硬化物の強度が不十分である場合がある。また、不飽和ポリエステルは単独では分子量が大きく、さらに単独重合性が劣るため、一般的にスチレンモノマーを反応性希釈剤として使用している。しかし、スチレンモノマーは臭気等の作業性の点で代替品が求められている。

【0006】

これらの問題点を解決する手段として、最近、非アクリル型の化合物として、アルケニルエーテルの一種であるビニルエーテル類が注目されている。

【0007】

このような、ビニルエーテル類はカチオン重合系の硬化性材料として一般に使用されている。ビニルエーテル自体は、単独でのラジカル重合は殆ど進まないといわれている。しかし、マレイン酸エステルとビニルエーテルの共重合が進行することなどが、RadTech North America, 167 (1992) で報告されている。

【0008】

この他の共重合系の例も幾つか知られており、米国特許5334455号公報および米国特許第5334456号公報には多官能ビニルエーテルと、エポキシと無水マレイン酸との反応物とを重合させたものや、多官能ビニルエーテルとマレイン酸エステルとを重合させたものが、又、日本国特許2705916号公報

には不飽和ポリエステルとビニエーテルの組成物が記載されている。

【0009】

さらに、ビニルエーテルはアクリレートと、共重合性が低いながらも進行することが知られている。

【0010】

これらのビニルエーテルは、粘度が低く、希釈能力に優れており、硬化の際に基材との密着性も高い特長を持つ。しかし、前述のとおりビニルエーテルは単独でのラジカル重合性に乏しいために、不飽和ポリエステルなどを配合した系では、ビニルエーテル基の重合が不完全となり硬化物の物性が十分発現しないこと、また、重合させる他の重合性基とビニルエーテル基の割合を調整しなければならず、使用量が限定される等の問題があった。

【0011】

これらの問題点を解決する方法として、特公昭55-39553号公報において末端にビニルエーテル基を有し内部にマレート構造を有する化合物の製造方法が、英国特許GB1188112号公報においては末端にアリルエーテル基を有し内部にマレート構造やフマレート構造を有する化合物が記載されている。

【0012】

しかし、これらの重合性化合物は、末端に2つ、内部に1つの重合性基を有するだけであり、未だ十分な架橋点があるとは言えない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来のラジカル重合性化合物における欠点である、硬化時に酸素阻害を受けることや、硬化物の表面硬度が小さいことなどを解決することが可能であり、且つ十分な架橋点を有する新規なフマル酸エステル誘導体、該誘導体の製造方法、該誘導体を含む重合性組成物及びその硬化物を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った。その結果、ラジ

カル重合性の樹脂または樹脂の架橋剤として、ビニルエーテル基、プロペニルエーテル基、及びアリルエーテル基などのアルケニルオキシ基とフマレート基を同一分子内に持ち、さらに二重結合を多数有する多官能化を行った新規なフマル酸エステル誘導体を見だし、これにより上記課題を解決し本発明を完成させるに至った。

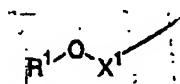
【0015】

即ち、本発明（I）は、一般式（1）で表される基を末端基として有し、且つ一般式（2）で表される基を繰り返し単位として有することを特徴とするフマル酸エステル誘導体である。

【0016】

一般式（1）

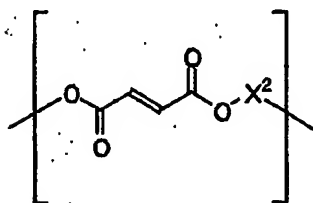
【化15】



【0017】

一般式（2）

【化16】



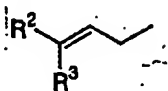
【0018】

（一般式（1）において、 R^1 はそれぞれ独立に構造式（1）又は構造式（2）を表す。また、一般式（1）又は一般式（2）において、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に2個～6個の水酸基を有する炭素数2～炭素数30の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。ただし、 X^1 、 X^2 はエステル結合によって、さらに一般式（1）を末端基とし、一般式（2）で表される基を繰り返し単位とする分岐構造を有することが出来る。）

【0019】

構造式 (1)

【化 17】



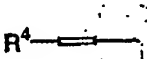
【0020】

(構造式 (1) において、 R^2 , R^3 は、それぞれ独立に水素又は炭素数 1 ～ 炭素数 5 のアルキル基を表す。)

【0021】

構造式 (2)

【化 18】



【0022】

(構造式 (2) において、 R^4 は水素又は炭素数 1 ～ 炭素数 6 のアルキル基を表す。)

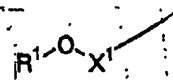
【0023】

また、本発明 (I I) は、一般式 (1) で表される基を末端基として有し、且つ一般式 (2) で表される基及び／又は一般式 (3) で表される基を繰り返し単位として有することを特徴とするフマル酸エステル誘導体である。

【0024】

一般式 (1)

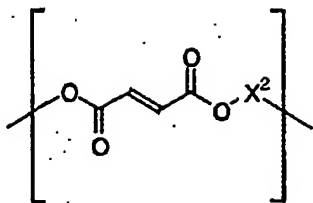
【化 19】



【0025】

一般式 (2)

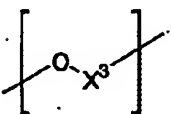
【化 20】



【0026】

一般式 (3)

【化 21】



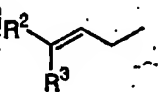
【0027】

(一般式 (1) において、 R^1 はそれぞれ独立に構造式 (1) 又は構造式 (2) を表す。また、一般式 (1) ~ 一般式 (3) において、 X^1 , X^2 , X^3 はそれぞれ独立に 2 個 ~ 6 個の水酸基を有する炭素数 2 ~ 炭素数 30 の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。ただし、 X^1 , X^2 , X^3 はエステル結合及び／又はエーテル結合によって、さらに一般式 (1) を末端基とし、一般式 (2) で表される基及び／又は一般式 (3) で表される基を繰り返し単位とする分岐構造を有することが出来る。)

【0028】

構造式 (1)

【化 22】



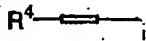
【0029】

(構造式 (1) において、 R^2 , R^3 は、それぞれ独立に水素又は炭素数 1 ~ 炭素数 5 のアルキル基を表す。)

【0030】

構造式 (2)

【化 2 3】



【0031】

(構造式 (2) において、 R^4 は水素又は炭素数 1 ～炭素数 6 のアルキル基を表す。)

【0032】

また、本発明 (III) は、本発明 (I) 又は本発明 (II) のフマル酸エステル誘導体の製造方法である。

【0033】

さらに、本発明 (IV) は、本発明 (I) 又は本発明 (II) のフマル酸エステル誘導体を含有することを特徴とする重合性組成物である。

【0034】

また、本発明 (V) は、本発明 (IV) の重合性組成物を硬化してなる硬化物である。

【0035】

【発明の実施の形態】

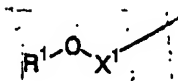
以下、本発明について説明する。

まず、本発明 (I) について説明する。本発明 (I) は、一般式 (1) で表される基を末端基として有し、且つ一般式 (2) で表される基を繰り返し単位として有することを特徴とするフマル酸エステル誘導体である。

【0036】

一般式 (1)

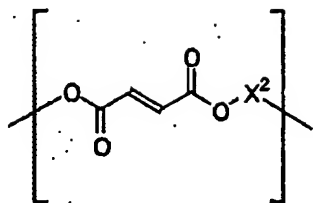
【化 2 4】



【0037】

一般式 (2)

【化 25】



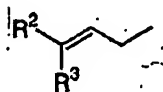
【0038】

(一般式 (1) において、 R^1 はそれぞれ独立に構造式 (1) 又は構造式 (2) を表す。また、一般式 (1) 又は一般式 (2) において、 X^1 , X^2 はそれぞれ独立に 2 個～6 個の水酸基を有する炭素数 2～炭素数 30 の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。ただし、 X^1 , X^2 はエステル結合によって、さらに一般式 (1) を末端基とし、一般式 (2) で表される基を繰り返し単位とする分岐構造を有することが出来る。)

【0039】

構造式 (1)

【化 26】



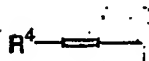
【0040】

(構造式 (1) において、 R^2 , R^3 は、それぞれ独立に水素又は炭素数 1～炭素数 5 のアルキル基を表す。)

【0041】

構造式 (2)

【化 27】



【0042】

(構造式 (2) において、 R^4 は水素又は炭素数 1～炭素数 6 のアルキル基を表す。)

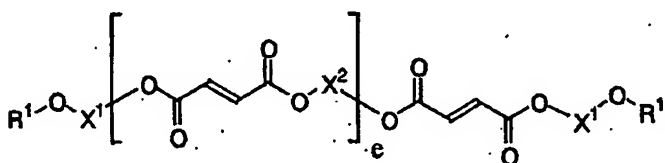
【0043】

本発明 (I) は少なくとも一つ以上の一般式 (1) で現される基を末端基として有し、かつ一般式 (2) のフマル酸エステル構造を一つ以上の繰り返し単位で含むものであり、その代表的な例の一つとしては、一般式 (6) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

一般式 (6)

【 化 2 8 】



【 0 0 4 5 】

(一般式 (6) 中、e は 0 ~ 9 の整数を表す)

【 0 0 4 6 】

本発明に関わる一般式 (1) の R¹ は構造式 (1) もしくは構造式 (2) のいずれかを表す。

【 0 0 4 7 】

構造式 (1) の R², R³ はそれぞれ独立に水素または炭素数 1 ~ 炭素数 5 のアルキル基を表す。構造式 (1) においてラジカル重合性の点で好ましくは R², R³ の少なくとも一方が水素又はメチル基で他方が水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基及び i s o -プロピル基の少なくとも一種である。より好ましくは R², R³ の少なくとも一方が水素で他方が水素又はメチル基であり、もっとも好ましくは R², R³ のいずれもが水素である。炭素数 4 以上のアルキル基では重合性が低下する恐れがあり好ましくない。

【 0 0 4 8 】

また、構造式 (2) の R⁴ は水素または炭素数 1 ~ 炭素数 6 のアルキル基を表す。構造式 (2) においてラジカル重合性の点で好ましくは R⁴ が水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基及び i s o -プロピル基の少なくとも一種である。より好ましくは R⁴ が水素又はメチル基である。炭素数 4 以上のアルキル基で

は重合性が低下する恐れがあり好ましくない。

【0049】

また、 X^1 、 X^2 それぞれ独立に2個～6個の水酸基を有する炭素数2～炭素数30の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。

【0050】

具体的な多価アルコールとしては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ノナンジオールなどのアルキレンジオールやポリアルキレンジオール、1, 1-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 1-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノールなどの脂環式ジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加体、ビスフェノールF、ビスフェノールFのエチレンオキシド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキシド付加体、ベンゼンジメタノールなどの芳香族ジオールなどが挙げられる。

【0051】

また、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価アルコール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパンなどの四価のアルコール、ジペンタエリスリトール、ソルビトールなどの六価のアルコールなど、またこれらの多価アルコールのエチレンオキシド付加体やプロピレンオキシド付加体などもゲル化しない程度に加えることができる。

【0052】

これらの中では、 X^1 は、エチレン基 ($-(CH_2)_2-$)、1, 3-プロピレン基 ($-(CH_2)_3-$)、1, 2-プロピレン基 ($-CH_2-CH(CH_3)-$) などの炭素数2～炭素数4のアルキレン基、

【0053】

1, 1-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロ

ヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、

【0054】

一般式 $(-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-)$ で表される1,1-シクロヘキサンジメタノールから誘導された有機残基、1,2-シクロヘキサンジメタノールから誘導された有機残基、1,3-シクロヘキサンジメタノールから誘導された有機残基、又は1,4-シクロヘキサンジメタノールから誘導された有機残基などの炭素数6～炭素数8のシクロアルキレンが重合後の硬化物の硬さの点で優れている。

【0055】

また、一般式(2)の繰り返し単位は1つ以上あれば構わないが、好ましくは1～10である(一般式(6)中の e は0～9の整数である。)。繰り返し単位の数が10以上では、著しく粘度が高くなり、製造時にゲル化する恐れがあり好ましくない。

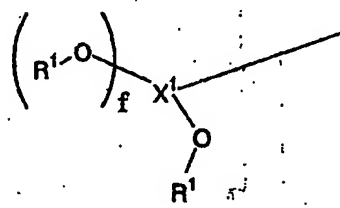
【0056】

X^1 が三価以上の多価アルコール有機残基の場合は、下記構造式(6)のような分岐構造をとることも可能である。

【0057】

構造式(6)

【化29】



【0058】

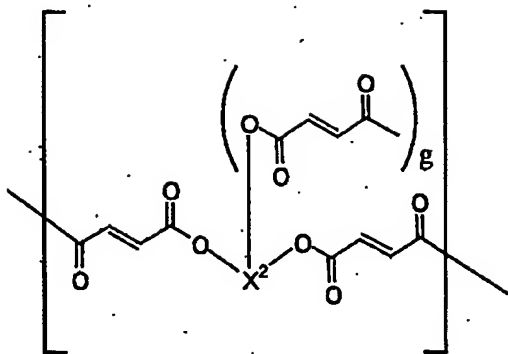
(構造式(6)中、 f は0～4の整数を表す)

X^2 が三価以上の多価アルコール有機残基の場合は、下記構造式(7)のような分岐構造をとることも可能である。

【0059】

構造式 (7)

【化 30】



【0060】

(構造式 (7) 中、 g は 0~4 の整数を表す)

【0061】

一般式 (1) の末端の重合性基である R^1 は、単独でのラジカル重合性が乏しく、フマル酸エステル基との共重合で硬化が進むため、一般に R^1 基/フマレート基のモル比が 1 に近いものが硬化物の物性に優れている。好ましくは R^1 基/フマレート基のモル比が 0.2~2 の範囲であり、より好ましくは 0.8~1.5 の範囲である。

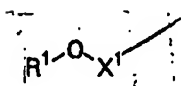
【0062】

次いで、本発明 (II) について説明する。本発明 (II) は、一般式 (1) で表される基を末端基として有し、且つ一般式 (2) で表される基及び/又は一般式 (3) で表される基を繰り返し単位として有することを特徴とするフマル酸エステル誘導体である。

【0063】

一般式 (1)

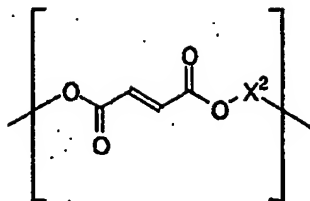
【化 31】



【0064】

一般式 (2)

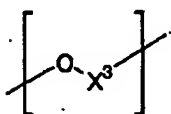
【化 3 2】



【0065】

一般式 (3)

【化 3 3】



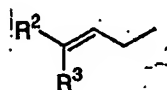
【0066】

(一般式 (1) において、 R^1 はそれぞれ独立に構造式 (1) 又は構造式 (2) を表す。また、一般式 (1) ~ 一般式 (3) において、 X^1 , X^2 , X^3 はそれぞれ独立に 2 個 ~ 6 個の水酸基を有する炭素数 2 ~ 炭素数 30 の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。ただし、 X^1 , X^2 , X^3 はエステル結合及び／又はエーテル結合によって、さらに一般式 (1) を末端基とし、一般式 (2) で表される基及び／又は一般式 (3) で表される基を繰り返し単位とする分岐構造を有することが出来る。)

【0067】

構造式 (1)

【化 3 4】



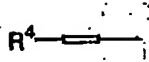
【0068】

(構造式 (1) において、 R^2 , R^3 は、それぞれ独立に水素又は炭素数 1 ~ 炭素数 5 のアルキル基を表す。)

【0069】

構造式 (2)

【化35】



【0070】

(構造式(2)において、 R^4 は水素又は炭素数1～炭素数6のアルキル基を表す。)

【0071】

本発明(II)のフマル酸エステル誘導体は、少なくとも一つ以上の一般式(1)で表される基を末端基として有し、且つ繰り返し構造として一般式(2)で表されるフマル酸エステル構造に加えて一般式(3)で表されるエーテル構造を含むものである。

【0072】

本発明(II)における、一般式(1)で表される末端基、及び一般式(2)で表される繰り返し構造に関しては、本発明(I)と同様である。

【0073】

また、一般式(3)に含まれる X^3 は、一般式(1)の X^1 、一般式(2)の X^2 と同様に2個～6個の水酸基を有する炭素数2～炭素数30の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。

【0074】

X^3 として好ましい多価アルコールや、分岐構造を取りうる点においても一般式(1)の X^1 、一般式(2)の X^2 と同様である。

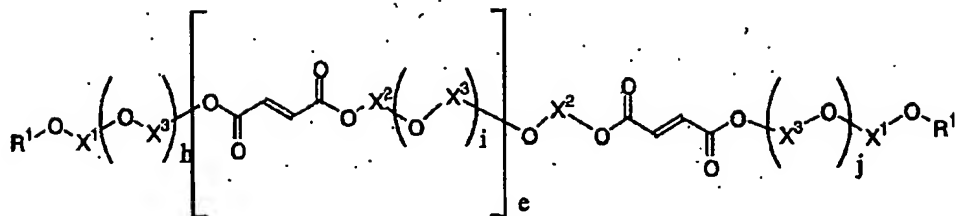
【0075】

本発明(II)のフマル酸エステル誘導体の代表的な例の一つとしては、下記一般式(7)で表される化合物が挙げられる。

【0076】

一般式(7)

【化36】



【0077】

(一般式(7)中、 h, i, j は0～5の整数、 e は1～9の整数を表す。ただし、 $h + i + j \geq 1$ である。)

【0078】

h, i, j は0～5の整数のいずれかである。 h, i, j のいずれかが5を越えると、重合性の二重結合の濃度が低下して、硬化性や硬化物の硬度の低下を起す恐れがあり好ましくない。

【0079】

本発明(I)および本発明(II)のフマル酸エステル誘導体は、一般式(1)で表される基を末端基として一つ以上必ず有するが、部分的にフマル酸由来の構造式(3)のカルボキシル基や多価アルコール由来の水酸基を末端基として持つことも出来る。

【0080】

フマル酸由来の構造式(3)のカルボキシル基を末端基として有する具体的な例としては、一般式(4)で表される化合物が挙げられる。

【0081】

一般式(4)で表されるフマル酸エステル誘導体は、末端基としアリルエーテル基とフマル酸由来のカルボン酸基を有し、内部にフマレート骨格を有する重合性の化合物である。アリルエーテル基とフマレート基は、ラジカル共重合性が高い。また、末端のカルボン酸基は種々の水酸基とエステル結合を形成することが可能であり、様々な物性を有する重合性エステル誘導体を合成することができる。

【0082】

一方、末端基として水酸基を有する具体的な化合物の例としては、一般式（5）で表される化合物が挙げられる。

【0083】

一般式（5）は、構造式（1）で表されるアリルエーテル基及び構造式（2）で表されるプロペニルエーテル基のいずれか一種以上を末端基として有し、且つ多価アルコール由来の水酸基を末端基として有するフマル酸エステル誘導体である。一般式（5）におけるZは三価～六価の多価アルコールの有機残基を表す。

【0084】

ここで言う多価アルコールには、例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリンなどの三価のアルコール、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジグリセリンなどの四価のアルコール、ソルビトール、ジペンタエリスリトールなどの六価のアルコール、またはこれらの三価～六価のアルコールの水酸基にエチオレンオキシドまたはプロピレンオキシドを付加させたもの、並びにこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0085】

これらの中では、全ての水酸基価が一級アルコールであるトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールおよびこれらのアルコールのエチレンオキシド付加物並びにこれらの2種以上の混合物がエステル形成反応の反応性が高いため好ましい。

【0086】

次に、本発明（III）について説明する。本発明（III）は、本発明（I）又は本発明（II）のフマル酸エステル誘導体の製造方法である。

【0087】

本発明（I）又は本発明（II）のフマル酸エステル誘導体の製造方法は、以下に示すA）、B）の二つの工程に分けることができる。即ち、

A）フマル酸エステル誘導体の主骨格であるエステル形成およびエステルの繰返し単位の形成する工程

B）末端の重合性基を異性化により形成する工程

の、二つの工程である。

【0088】

この二つの工程は、本発明（I）又は本発明（II）のフマル酸エステル誘導体を製造する上で必須な工程ではなく、いずれか片方の工程だけでも本発明（I）又は本発明（II）のフマル酸エステル誘導体を製造することが可能である。

【0089】

まず、本発明（I）又は本発明（II）のフマル酸エステル誘導体の製造方法におけるA）の工程について説明する。

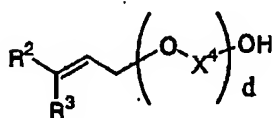
【0090】

本発明（I）の一般式（4）で表されるフマル酸エステル誘導体は、無水マレイン酸と一般式（8）で表されるアルコールとを付加反応させてマレイン酸モノエステルを得た後、マレートからフマレートへ異性化をする方法で製造できる。

【0091】

一般式（8）

【化37】



【0092】

（X⁴は炭素数2～炭素数4のアルキレン基、または炭素数5～炭素数12のシクロアルキレン基、dは1～5の整数を表す。またR²、R³はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～炭素数5のアルキル基を表す。）

【0093】

また、本発明（I）の一般式（5）のR⁵が構造式（1）で表されるフマル酸エステル誘導体は一般式（4）で表されるフマル酸エステル誘導体と多価アルコールとのエステル化反応により製造できる。

【0094】

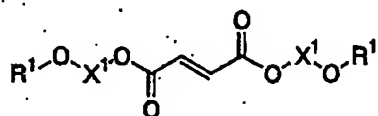
さらに、本発明（I）の一般式（6）のR¹が構造式（1）で表されるフマル酸エステル誘導体は、一般式（9）で表されるフマル酸エステル誘導体と多価ア

ルコールのエステル交換反応により製造できる。

【0095】

一般式 (9)

【化38】



【0096】

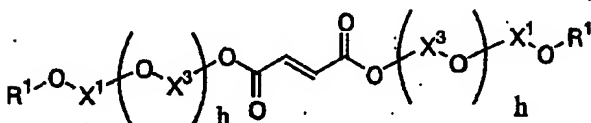
(一般式 (9) において、 R^1 はそれぞれ独立に構造式 (1) 又は構造式 (2) を表す。 X^1 は 2 個～6 個の水酸基を有する炭素数 2～炭素数 30 の多価アルコールから誘導された有機残基を表す。)

また、本発明 (II) の一般式 (7) で R^1 が構造式 (1) で表されるフマル酸エステル誘導体は、一般式 (10) で表されるフマル酸エステル誘導体と一般式 (11) で表される多価アルコールのエステル交換反応により製造できる。

【0097】

一般式 (10)

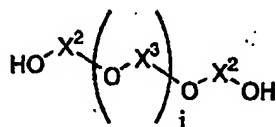
【化39】



【0098】

一般式 (11)

【化40】



【0099】

まず、一般式 (4) で表されるフマル酸エステル誘導体の製造方法について詳細に述べる。一般式 (4) で表されるフマル酸エステル誘導体の製造方法の具体

例としては、無水マレイン酸と一般式(8)で表されるアルコールを付加反応してマレイン酸モノエステルを生成させ、その後、マレートからフマレートへ異性化する方法が挙げられる。

【0100】

無水マレイン酸と一般式(8)で表されるアルコールとの付加反応は無触媒下、もしくは触媒下で行うことができる。触媒としては、一般的なエステル化触媒であれば特に制限はないが、好ましくはトリエチルアミン、N,N-ジメチルアミノピリジンなどの塩基性触媒が挙げられる。

【0101】

反応温度は20℃～100℃、好ましくは40℃～80℃で行う。反応温度が20℃未満では、反応の進行が遅く必要以上に時間を要する恐れがある。また、反応温度が100℃を越えるとジエステルの生成量が多くなるなどし、収率が低下する恐れがあり好ましくない。

【0102】

また、無水マレイン酸と一般式(8)で表されるアルコールの仕込量の比率には特に制限はない。一般には無水マレイン酸1モルに対して、一般式(8)で表されるアルコールが0.2モル当量～10モル当量の範囲、好ましくは0.5モル当量～5モル当量、より好ましくは0.9モル当量～2モル当量の範囲である。

【0103】

一般式(8)で表されるアルコールの仕込量の比率が10モル当量を越えると、余剰のアルコールが多くなり、0.2モル当量未満では未反応の無水マレイン酸が多くなり、経済的に望ましくない。

【0104】

また、この付加反応の際に溶媒を加えることも可能である。このような溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、メトキシエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類などが挙げられる。

【0105】

一般式(8)で表されるアルコールの R^2 , R^3 は、前述した構造式(1)の R^2 , R^3 と同様にそれぞれ独立に水素または炭素数1～炭素数5のアルキル基である。

【0106】

特に、 R^2 , R^3 がいずれも水素である場合が重合性の点で望ましい。このような一般式(8)で表されるアルコールの具体例としては、エチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテル、1,3-ブチレングリコールモノアリルエーテル、1,4-ブチレングリコールモノアリルエーテル、シクロヘキサンジオールモノアリルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、ジプロピレングリコールモノアリルエーテル等が挙げられる。

【0107】

得られたマレイン酸モノエステルは、公知の塩酸等の酸性触媒、モルホリン、ピペリジン、ジエチルアミン等の塩基性触媒下、チオ尿素、塩素、臭素、ヨウ素、酸クロリドなどの触媒でフマル酸モノエステルに異性化することができる。

【0108】

当該異性化反応の反応温度には特に制限はない。一般には30℃～200℃の範囲、好ましくは50℃～150℃、より好ましくは70℃～120℃の範囲である。反応温度が200℃を越えると、重合や分解反応の危険性が高くなり好ましくない。

【0109】

また、この異性化反応においては、公知のヒンダートフェノール系の重合禁止剤や溶媒を用いても構わない。ここで、使用される溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、メトキシエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類が挙げられる。

【0110】

このようにして得られた一般式(4)で表されるフマル酸エステル誘導体は、

蒸留や分液等の処理により精製することができる。

【 0 1 1 1 】

次に、一般式 (5) の R^5 が構造式 (1) で表されるフマル酸エステル誘導体の製造方法について説明する。

【 0 1 1 2 】

一般式 (5) の R^5 が構造式 (1) で表されるフマル酸エステル誘導体は、一般式 (4) で表されるフマル酸エステル誘導体と多価アルコールとのエステル化反応により製造できる。エステル化反応の具体例としては

【 0 1 1 3 】

①一般式 (4) で表されるフマル酸エステル誘導体と多価アルコールを酸触媒の存在下にエステル化する方法、

②一般式 (4) で表されるフマル酸エステル誘導体を酸ハライドに誘導化した後に多価アルコールと反応させエステル化する方法

③一般式 (4) で表されるフマル酸エステル誘導体と多価アルコールを縮合剤を用いて反応させエステル化する方法
の三つが挙げられる。

【 0 1 1 4 】

まず①の方法について説明する。

①の方法で使用できるエステル化触媒としては、公知の触媒である硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、イオン交換樹脂、ホウ酸と硫酸との混触媒、ポリリン酸、また三フッ化ホウ素エーテラートなどのルイス酸などが挙げられる。

【 0 1 1 5 】

反応は、常圧下または加圧下または減圧下で、例えば絶対圧力で $1.5 \text{ Pa} \sim 1 \text{ MPa}$ で行うことができる。反応温度 $20^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ で副生する水を留去しながら反応を進める。 20°C 未満では反応が遅く、 200°C を超えると重合物等の副生成物が多くなる恐れがある。

【 0 1 1 6 】

反応の際、溶媒を使用することもできる。溶媒としては特に制限はないが、具

体的には例えば、ベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンなどが挙げることができる。

【0117】

また、一般式(4)で表されるフマル酸誘導体と多価アルコールの仕込み比率には特に制限はない。好ましくは、一般式(4)で表されるフマル酸エステル誘導体のカルボキシル基($-COOH$)に対して、多価アルコールの水酸基($-OH$)が0.2モル当量～5モル当量の範囲、より好ましくは0.5モル当量～1.5モル当量の範囲である。仕込み比率が0.2モル当量未満では一般式(4)で表されるフマル酸エステル誘導体の残存量が多くなりすぎ、5モル当量を越えると未反応の水酸基が残存するため、好ましくない。

【0118】

また、この際、反応条件によっては、例えば一般式(5)で表されるフマル酸エステル誘導体のエステル部位から、 $R^5-(OX^5)_a-OH$ に相当するアルコールが一部脱離し、さらにこのアルコールが一般式(4)で表されるフマル酸エステル誘導体のカルボキシル基とエステル化反応を起こして、フマル酸のジエステルモノマーを生成して、生成物中に含まれる場合もあるが、これらを除去することなく、重合性組成物として使用することができる。

【0119】

エステル化反応終了後は、不純物や未反応物を除くために、精製を行うことも可能である。精製方法としては、例えば、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、ジエチルエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル等の有機溶媒にフマル酸エステル誘導体を溶解させ、水、アルカリ洗浄を行うことにより、未反応の一般式(4)で表されるフマル酸エステル誘導体や副生したカルボン酸類を塩として除去することができる。

【0120】

また、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素等の有機溶媒で生成物をデカンテーションや再沈殿する方法、シリカゲル等を用いてカラム精製を行う方法、薄層クロマトグラフィー等で純度を上げることもできる。

【0121】

次いで、②の方法について述べる。

②の方法は一般式（４）で表されるフマル酸エステル誘導体を酸ハライドに誘導化した後に多価アルコールと反応させエステル化する方法である。

【 0 1 2 2 】

②における一般式（４）で表されるフマル酸エステル誘導体の酸ハライドへの誘導化方法としては特に制限はなく、塩化チオニル、塩化ホスホリル、五塩化リン、三塩化リン、ホスゲン等を用いた公知の方法で可能である。

【 0 1 2 3 】

特に塩化チオニルを用いた場合、触媒として塩化亜鉛、ピリジン、ヨウ素、トリエチルアミン等を併用しても良い。また塩化チオニルとジメチルホルムアミドの混合物や塩化チオニルとヘキサメチルホスフォリクトリアミドの混合物も酸ハライドを合成する良い試薬であることが知られている。

【 0 1 2 4 】

このようにして誘導化された一般式（４）で表されるフマル酸エステル誘導体の酸ハライドと多価アルコールを公知の方法により反応させることにより、本発明の一般式（５）で表されるフマル酸エステル誘導体を製造することができる。

【 0 1 2 5 】

最後に③の方法について説明する。

③の方法は一般式（４）で表されるフマル酸エステル誘導体と多価アルコールを縮合剤を用いて反応させエステル化する方法である。

【 0 1 2 6 】

③の方法に用いる縮合剤の具体例としては、ジシクロヘキシルカルボジイミドやトリフルオロ酢酸無水物、スルホニルクロリド等を挙げることができるが、これに限定されるわけではない。一般に公知の縮合剤であれば特に制限なく用いることができる。

【 0 1 2 7 】

特にスルホニルクロリドを用いる方法が取り扱い易さの点で好ましい。縮合剤としてスルホニルクロリドを用いる場合は、その一例として一般式（４）で表されるフマル酸エステル誘導体に、溶媒存在下塩基を加えて反応を行い、次にスル

ホニルクロリドを加えた後に、最後に多価アルコールを加えて反応を行う方法を挙げることができる。

【0128】

ここで、用いるスルホニルクロリドとしては、p-トルエンスルホニルクロリド、メタンスルホニルクロリド、トリフルオロメタンスルホニルクロリド等が挙げられる。

【0129】

一般式(4)で表されるフマル酸エステル誘導体とスルホニルクロリドの仕込み量には特に制限はないが、一般には当量以上のスルホニルクロリドを用いる。好ましくは一般式(4)で表されるフマル酸エステル誘導体に対してスルホニルクロリドが1モル当量～2モル当量の範囲である。

【0130】

また、一般式(4)で表されるフマル酸エステル誘導体と多価アルコールの仕込み仕込み比率には特に制限はない。好ましくは一般式(4)で表されるフマル酸エステル誘導体のカルボキシル基($-COOH$)に対して、多価アルコールの水酸基($-OH$)が0.2モル当量～2モル当量の範囲、より好ましくは0.4モル当量～1.2モル当量の範囲である。

【0131】

この際に使用する溶媒としては、反応を阻害するものでなければ特に制限はない。具体的にはテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン化物、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。

【0132】

塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属類が挙げられる。

【0133】

塩基の量としては、その種類にもよるが一般式(4)で表されるフマル酸エス

テル誘導体に対して1モル当量～5モル当量の範囲であることが好ましい。

【0134】

反応温度は、 -20°C ～ 100°C 、好ましくは 0°C ～ 50°C である。 100°C を超えると副反応が多くなり、また -20°C 未満では反応が遅延することがあり好ましくない。

【0135】

得られた生成物は、不純物を取り除くために精製することができる。精製方法としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、ジエチルエーテル、ジクロロエタン、クロロホルム等の有機溶媒に、生成物を溶解させ、水、アルカリ、酸洗浄を行う方法、また、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素等の有機溶媒で生成物をデカンテーションや再沈殿する方法を挙げることができる。さらに、シリカゲル等を用いてカラム精製を行う方法、薄層クロマトグラフィー等で純度を上げることができる。

【0136】

次いで、本発明(I)の一般式(6)の R^1 が構造式(1)で表されるフマル酸エステル誘導体の製造方法について説明する。

【0137】

本発明(I)の一般式(6)の R^1 が構造式(1)で表されるフマル酸エステル誘導体は、一般式(9)で表されるフマル酸エステル誘導体と多価アルコールのエステル交換反応により製造できる。即ち、一般式(6)の R^1 が構造式(1)で表されるフマル酸エステル誘導体は、一般式(9)で表されるフマル酸エステル誘導体と多価アルコールとを、公知のエステル交換触媒存在下に副生するアルコールを除去しながら反応を行う方法により製造することができる。

【0138】

ここで用いることができるエステル交換触媒には特に制限はない。具体的には例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びそれらの酸化物、Zn、Sn、Tiの酸化物や水酸化物、アルコラート、アセチルアセトナト錯体などが挙げられる。

【0139】

また、反応温度は 8 0 ℃ ～ 2 0 0 ℃ で、反応圧力は、常圧下または加圧下または減圧下で、例えば絶対圧力で 1 5 P a ～ 1 M P a で行うことができる。

【 0 1 4 0 】

この反応の場合、一般式 (9) で表されるフマル酸エステル誘導体が、多価アルコールとの仕込み比によって生成物中に残存する場合もあるが特に除去することなく使用することができる。

【 0 1 4 1 】

また、一般式 (6) で表されるフマル酸エステル誘導体のフマル酸エステルの部分がマレイン酸エステルであるものを一旦合成して、異性化反応をすることで一般式 (6) で表されるフマル酸エステル誘導体を得ることもできる。

【 0 1 4 2 】

この異性化反応に用いるマレイン酸エステル誘導体は、上記一般式 (6) のフマル酸エステル誘導体の製法と同様に、一般式 (9) で表されるフマル酸エステル誘導体に対応するマレイン酸ジエステルと多価アルコールのエステル交換反応により合成できる。

【 0 1 4 3 】

マレートからフマレートへの異性化反応の触媒については、パラジウム、ロジウム、ルテニウム等の元素の錯体やこれらの元素を担体に担持した担持型触媒などを使用することが好ましい。特にフマル酸エステル誘導体の精製を行う場合は、触媒除去の点からこれら担持型触媒を用いることが好ましい。

【 0 1 4 4 】

このような担持型触媒に用いる担体としては特に制限はなく、一般に担体として用いられる多孔質物質であれよい。具体的にはシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、活性炭、チタニア、マグネシア、またはその他の無機化合物を挙げることができる。

【 0 1 4 5 】

担体に担持させる元素の量としては、触媒全量に対し 0 . 0 5 質量 % ～ 2 0 質量 % が好ましく、2 質量 % ～ 1 0 質量 % がより好ましい。担持量が 0 . 0 5 質量 % 未満であると、反応時間の遅延につながり、2 0 質量 % を越えると異性化反応

に関与しない元素が多くなるため好ましくない。

【0146】

このようにして得た担持型触媒の使用量としては、マレイン酸エステルに対し 0.01 質量%～50 質量%が好ましく、1 質量%～30 質量%がより好ましい。使用量が 0.01 質量%未満であると反応時間の遅延につながり、50 質量%を越えると異性化反応に関与しない触媒が多くなるため好ましくない。さらに異性化触媒としては、単独もしくは二種以上の触媒を用いることもできる。

【0147】

異性化反応の温度には特に制限はない。一般には 30℃～200℃であり、好ましくは 60℃～180℃、より好ましくは 80℃～160℃の範囲である。反応温度が 30℃未満では反応が遅く、200℃を越えると異性化中に重合を起こす可能性があり好ましくない。

【0148】

本発明における異性化反応は溶媒中で行うこともできる。使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、メトキシエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、などのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類などが挙げられる。これら溶媒を用いる場合、2 種類以上の溶媒を混合しても構わない。

【0149】

本異性化反応は常圧下もしくは加圧下で、例えば 1 K P a ～ 1 M P a で行うことができる。

【0150】

また、エステル交換反応および異性化反応中に、重合を抑制するために重合禁止剤を加えることもできる。

【0151】

重合禁止剤としては、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン等のキノン類、ヒドロキノン、p-tert-ブチルカテコール

、2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン等の多価フェノール類、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ジ-*t*-ブチルパラクレゾール、 α -ナフトールなどのフェノール類が挙げられる。

【0152】

次に、本発明（II）の一般式（7）で R^1 が構造式（1）で表されるフマル酸エステル誘導体の製造方法について説明する。

【0153】

一般式（7）で R^1 が構造式（1）で表されるフマル酸エステル誘導体は、一般式（10）で表されるフマル酸エステル誘導体と一般式（11）で表される多価アルコールのエステル交換反応により製造できる。

【0154】

具体的には、一般式（10）で表されるフマル酸エステル誘導体は、まず R^1-O-X^1-OH に相当するエチレングリコールアリルエーテルやプロピレングリコールアリルエーテル等と X^3 ユニットを有するエポキシ化合物、例えばエチレンオキシドやプロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド等との付加反応により相当するアルコールを合成し、次にフマル酸とのエステル化反応、またはフマル酸ジアルキルエステルとのエステル交換反応等により製造することができる。

【0155】

一般式（11）で表される多価アルコールは、 $HO-X^2-OH$ に相当するエチレングリコール、プロピレングリコール等と X^3 ユニットを有するエポキシ化合物、例えばエチレンオキシドやプロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド等との付加反応により相当する多価アルコールを製造することができる。

【0156】

以上が、A）フマル酸エステル誘導体の主骨格であるエステル形成およびエステルの繰返し単位の形成方法についての説明である。

【0157】

次に、B）末端の重合性基を異性化により形成する工程について説明する。

【0158】

本発明（I）の一般式（5）の R^5 が構造式（2）で表されるフマル酸エステル誘導体は、前述した一般式（5）の R^5 が構造式（1）で表されるフマル酸エステル誘導体の末端基を異性化する方法で製造することができる。

【0159】

また、本発明（II）の一般式（6）の R^1 が構造式（2）で表されるフマル酸エステル誘導体、及び本発明（II）の一般式（7）の R^1 が構造式（2）で表されるフマル酸エステル誘導体についても、それぞれ相当する R^1 が構造式（1）であるフマル酸エステル誘導体を異性化する方法で製造することができる。

【0160】

以下、その異性化反応について説明する。

これらの構造式（1）から構造式（2）へ異性化反応は、公知のパラジウム、ロジウム、ルテニウム等の元素の錯体やこれらの元素を担体に担持した担持型触媒を用いることにより行うことができる。

【0161】

このような担持型触媒に用いる担体としては特に制限はなく、一般に担体として用いられる多孔質物質であれよい。具体的にはシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、活性炭、チタニア、マグネシア、またはその他の無機化合物を挙げることができる。

【0162】

担体に担持させる元素量としては触媒全量に対し0.05質量%～20質量%が好ましく、2質量%～10質量%がより好ましい。担持量が0.05質量%未満であると、反応時間の遅延につながり、20質量%を越えると異性化反応に関与しない元素が多くなるため好ましくない。

【0163】

このようにして得た担持型触媒の使用量としては、一般式（5）、一般式（6）及び一般式（7）の構造式（1）で表されるフマル酸エステル誘導体に対し、0.01質量%～50質量%が好ましく、1質量%～30質量%がより好ましい。触媒量が0.01質量%未満であると反応時間の遅延につながり、50質量%を越えると異性化反応に関与しない触媒が多くなるため好ましくない。さらに異

性化触媒としては、単独もしくは二種以上の触媒を用いることもできる。

【0164】

異性化反応の反応温度には特に制限はない。一般には30℃～200℃であり、好ましくは60℃～180℃、より好ましくは80℃～160℃の範囲である。反応温度が30℃未満では反応が遅く、200℃を越えると異性化中に重合を起こす可能性があり好ましくない。

【0165】

本発明における異性化反応は溶媒中で行うことができる。使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、メトキシエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、などのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類などが挙げられる。これら溶媒を用いる場合、2種類以上の溶媒を混合しても構わない。

【0166】

本異性化反応は常圧下または加圧下で、例えば、1KPa～1MPaで行うことができる。

【0167】

また、異性化反応中に重合を抑制するために、重合禁止剤を加えることもできる。重合禁止剤としては、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン等のキノン類、ヒドロキノン、p-tert-ブチルカテコール、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン等の多価フェノール類、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ジ-tert-ブチルバラクレゾール、 α -ナフトールなどのフェノール類が挙げられる。

【0168】

次に、本発明(IV)について説明をする。

本発明(IV)は、本発明(I)又は本発明(II)のフマル酸エステル誘導体を含むことを特徴とする重合性組成物である。

【0169】

本発明（IV）の重合性組成物には、本発明（I）又は本発明（II）のフマル酸エステル誘導体以外に、必要に応じてラジカル重合性を有する化合物またはラジカル重合開始剤を含むことが可能である。

【0170】

該ラジカル重合性化合物としては、不飽和ポリエステル、（メタ）アクリレート基を有するオリゴマー、ラジカル重合性単量体が挙げられる。

【0171】

不飽和ポリエステルとは、 α 、 β -不飽和多塩基酸または酸無水物と飽和多塩基酸、多価アルコールとを重縮合反応して得られるものである。

【0172】

不飽和多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などである。また、酸成分として併用される飽和多塩基酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、無水ピロメリット酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸、無水エンディック酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸が挙げられる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオールまたは1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオールまたは1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,6-ノナンジオールまたは1,9-ノナンジオール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA等の脂環式ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加体等の芳香族ジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジペンタエリスリトール等の三価以上のアルコールが挙げられる。

【0173】

その他の不飽和ポリエステルとして、前記の飽和多塩基酸および不飽和多塩基酸のジアルキルエステルと多価アルコールのエステル交換反応で得られるものがある。この場合、アルキル基としては、通常メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等である。

【0174】

また、本発明で用いられる（メタ）アクリレート系化合物とは、構造中に（メタ）アクリロイル基を二個以上有するものであり、具体的には、ウレタン（メタ）アクリレート、多価アルコールと多塩基酸またはその無水物および（メタ）アクリル酸の反応によって得られる。

【0175】

具体的にはポリエステル（メタ）アクリレート、水酸基含有化合物にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを付加した多価アルコールと（メタ）アクリル酸を反応することで得られるポリエーテル（メタ）アクリレート、エポキシ化合物と（メタ）アクリル酸またはカルボキシル基を有する（メタ）アクリレートを反応することで得られるエポキシ（メタ）アクリレート、およびエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート、シロキサン基と（メタ）アクリロイル基を有するシリコン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0176】

さらに本発明のウレタン（メタ）アクリレートとは、公知のもので、多価アルコールとポリイソシアネートとヒドロキエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートとを反応することで得られる。多価アルコールは、例えば、前記不飽和ポリエステルの多価アルコールに記載したものと同様なもの、また、ポリイソシアネートとしては、トルエンジイソシアネート、4, 4

ージフェニルメタンイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

【0177】

本発明のポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレートの原料として使用される多塩基酸と多価アルコールは、例えば、前記不飽和ポリエステルで記したものと同様なものが挙げられる。

【0178】

本発明のエポキシ（メタ）アクリレートの原料に使用されるエポキシ化合物とは、ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールF型のビスフェノール類のグリシジルエーテル、ノボラック型グリシジルエーテルなどのエポキシ樹脂系の化合物等が知られている。

【0179】

本発明のラジカル重合性単量体とは、二重結合の重合性基を有するものであり、具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の単官能（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、 α -スチレン、メトキシスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、カブロン酸ビニル等の脂肪族カルボン酸のビニルエステル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルエステル等の脂環式ビニルエステル、安息香酸ビニルエステル、 ϵ -ブチル安息香酸ビニルエステル等の芳香族ビニルエステル、ヒドロキシエチルビニルエステル、ヒドロキシプロピルビニルエステル、ヒドロキシブチルビニルエステル等のヒドロキシアルキルビニルエステル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、トリメリット酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、ジアリルカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル等のアリル化合物、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキ

シルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-2-メチルフェニルマレイミド、N-2-クロルフェニルマレイミド、N-2-メトキシフェニルマレイミド、N, N-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミドなどのマレイミ類、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル等の不飽和二塩基酸およびその誘導体、また、一般式(9)又は一般式(10)で表されるのフマル酸エステル誘導体が挙げられる。

【0180】

本発明(IV)の重合性組成物は、特に一般式(9)又は一般式(10)で表されるフマル酸エステル誘導体と配合して使用すると硬化時に酸素阻害を受けにくく、表面硬化性が良好なものが得られる。さらに、これらのラジカル重合性単量体は、単独もしくは複数以上の使用が可能である。

【0181】

本発明(IV)の重合性組成物における本発明(I)又は本発明(II)のフマル酸エステル誘導体の使用量は、硬化性組成物中、1質量%~99質量%、好ましくは5質量%~80質量%である。特に5質量%以上の使用では、硬化時に酸素阻害による影響が少なく、表面のベタツキがなくなる。

【0182】

本発明(IV)の重合性組成物に用いることができるラジカル重合開始剤とは、例えば熱、紫外線、電子線、放射線によってラジカルを生成するものであれば、いずれのラジカル重合開始剤の使用も可能である。

【0183】

熱によるラジカル重合に関して使用できるラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、

ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペート等のアルキルパーエステル類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーカーボネート類等が挙げられる。

【0184】

また、特に熱によるコーティング等の膜成形においては、ラジカル重合開始剤を使用せず、自己架橋をさせることも可能である。

【0185】

紫外線、電子線による重合に際して使用できるラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モンフォリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン等のアセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-トリメチルシリルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルスルフィド等のベンゾフェノン誘導体、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン誘導体、メチルフェニルグリオキシレート、ベンゾインジメチルケタール、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドなどが挙げられる。

【0186】

これらの重合開始剤の使用量は、本発明（I V）の重合性組成物の重量に対して、0. 0 1 質量%～1 5 質量%、好ましくは0. 1 質量%～1 0 質量%の範囲である。

【0 1 8 7】

また、本発明の重合性組成物を重合する場合、使用目的によって、種々のものを加えることができる。例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、滑剤、帯電防止剤、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機フィラー等を併用しても構わない。

【0 1 8 8】

本発明（I V）の重合性組成物は、紫外線、電子線や熱を用いて、ロールコーター、スピンコーターなどのコーティング、注型成型法、光造形法等の硬化方法により硬化させることができる。

【0 1 8 9】

また、本発明の重合性組成物は硬化の方法により、粘度を低下させる必要があれば、溶剤を使用しても構わない。使用される溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、エチルアルコール、（イソ）プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類などが挙げられる。

【0 1 9 0】

最後に本発明（V）について説明する。本発明（V）は、本発明（I V）の重合性組成物を硬化してなる硬化物である。

【0 1 9 1】

本発明（V）の硬化物は、例えば、木工コーティング、フィルムコーティング、金属コーティング、プラスチックコーティング、無機コーティング、ハードコーティング、光ファイバーコーティング、ゲルコート剤などのコーティング材料、塗装や印刷インキなどのペイント材料、光造形材料、光ディスク、眼鏡レンズ、プリズムなどの光学材料、接着剤、フォトレジスト、封止剤、成型材料など幅

広く硬化性樹脂の分野に利用することができる。特に、酸素阻害を受けやすい薄膜のコーティング材料などに有用である。コーティングする基材としては特に制限はない。具体的には例えば金属、ガラス、プラスチック等を挙げることができる。

【0192】

また、本発明の重合性組成物を硬化させた樹脂は、架橋密度が高く、表面硬度の高い硬化物を得ることができる。特に一般式(5)で表される三価～六価の多価アルコールを骨格にもつママル酸エステル誘導体の硬化樹脂は表面硬度が高く、鉛筆硬度(JIS K-5400)で4H～8Hとなり、耐摩耗性や耐傷つき性が要求される分野に最適である。

【0193】

【実施例】

以下実施例により、更に詳しく説明するが、本発明の主旨を逸脱しない限り、本発明は、実施例に限定されるものではない。

【0194】

尚、各種データの測定には以下の機器を用いた。

(使用機器)

^1H -NMR

使用機種：JEOL EX-400 (400MHz)

重水素化クロロホルムに溶解し、内部標準物質にテトラメチルシランを使用して測定、化学シフトを計算した。

FT-IR

使用機種：パーキンエルマー社製 Spectrum GX

KBr板を用いて、液膜法で測定した。

【0195】

GPC

使用機種：ポンプ Shodex DS-4 UV検出器 Waters 484

RI検出器 Shodex RI SE-61

使用カラム：Shodex K-G+K-801（実施例1はK-802を追
加した）

測定条件：溶離剤クロロホルム 流量1ml/min. カラム温度40℃

検出 UV254nm

GC（モノマー分析）

使用機種：GC-14B（島津製作所製）

使用カラム：DB-23 0.25μ×30m（J&W社製）

キャリアーガス：窒素 1ml/min.

スプリット比：1：50

セプタムパージ：10ml/min.

検出器：FID

インジェクション温度：230℃

検出器温度：230℃

温度プログラム 40℃(10min.)→(10℃/min.)→200℃

UV照射装置

使用機種：トスキューア-401（東芝（株）製）

光源：水銀ランプ

照射強度：照射距離100mm-70mW/cm²

【0196】

（実施例1）

蒸留装置のついた1リットルフラスコに、ビス（2-アリルオキシエチル）マ
レート312g、ビスフェノールAのエチレンオキシド2モル付加体135g、
ジブチル錫オキシド0.4g、重合禁止剤であるテトラキス〔メチレン-3-
（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（
チバスペシャリティーケミカルズ社製、商品名IRGANOX1010）0.1
2gを仕込んで、反応系内を徐々に減圧しながら160℃に加熱を行い副生する
エチレングリコールモノアリルエーテルを留去した。最終的には約400Paま

で減圧して、ほぼ理論量のエチレングリコールモノアリルエーテルを留去した。

【0197】

反応液を室温まで冷却後、385gの生成物を取り出した。得られた生成物の¹H-NMRおよびIRを測定して、ビス(2-アリルオキシエチル)マレートとビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加体の縮合物であることを確認した。

【0198】

また、GC分析より、生成物はビス(2-アリルオキシエチル)マレートを30.3%含んでいた。

【0199】

¹H-NMR

δ (ppm) 7.13~7.11(m, Ph), 6.81~6.78(m, Ph), 6.29(s, -OCOCH=CHCOO-), 5.95~5.84(m, CH₂=CH-CH₂-), 5.31~5.25(m, CH₂=CH-CH₂-), 5.21~5.17(m, CH₂=CH-CH₂-), 4.52~3.64(m, -O-CH₂-CH₂-COO-, CH₂=CH-CH₂-, -O-CH₂-CH₂-COO-, Ph-O-CH₂-CH₂-OCO-C=C-), 1.63(s, Ph-C(Me)₂-Ph), 1.62(Ph-C(Me)₂-Ph).

IR

ν(CO)=1733cm⁻¹, ν(allyl C=C, maleate C=C)=1647cm⁻¹

【0200】

得られた混合物を62.4g、トルエン60ml、1-プロパノール60ml担持量が5質量%であるRu-Cを6.2g仕込み、窒素置換後、150℃に昇温した。次いで同温で10時間加熱攪拌した。冷却後、反応液より触媒を濾別し、濾液より溶媒を減圧留去したところ、黄色の粘度の高い液体として59.2gを得た。NMRにより、分析を行ったところ、マレイン酸残基の二重結合(δ=6.29ppm)からフマル酸残基の二重結合(δ=6.93~6.86ppm)への異性化率は100%であった。

【0201】

また、得られた生成物のGPCによる分析結果のチャートの面積百分率を、生

成物の縮合度 n (繰返し単位の数) として表 1 に示す。

【0202】

【表 1】

縮合度 n	0	1	2	3	≥ 4
組成 (面積率 %)	30.3	29.0	23.1	13.0	4.6

【0203】

(実施例 2)

3 L ガラスフラスコに無水マレイン酸 500 g、エチエングリコールモノアリルエーテル 573 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.05 g を仕込み、窒素雰囲気下 50℃ で 24 時間加熱攪拌した。得られた反応物に 1,4-ジオキサン 1 kg、濃塩酸 10 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.1 g を加え、100℃ で 1 時間加熱攪拌した。その後 1,4-ジオキサンを減圧留去し、その反応物にトルエン 1 kg、水 1 kg を加え分液した。有機層よりトルエンを減圧留去したところ、淡黄色液体として 1020 g 得た。NMR、FT-IR により分析を行ったところ、フマル酸 モノ 2-アリルオキシエチルであることを確認した。

【0204】

$^1\text{H-NMR}$

δ (ppm) 10.44 (br.s, 1H, $-\text{COOH}$), 7.30~6.83 (m, 2H, $-\text{OCOCH}=\text{CHCOO}-$), 5.92~5.88 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 5.32~5.21 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 4.37 (br.s, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$), 4.07 (br.s, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 3.73 (br.s, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$).

IR

$\nu(\text{OH})=3300\sim2500\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO})=1727\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{allyl C}=\text{C})=1647\text{cm}^{-1}$

【0205】

(実施例 3)

攪拌装置、温度計、コンデンサー、水分定量受器を取り付けた 500 mL ガラスフラスコに、実施例 2 で得られたフマル酸 モノ 2-アリルオキシエチル 15

4 g、ペンタエリスリトール 21.8 g、ベンゼン 200 mL、p-トルエン
スルホン酸 0.25 g を仕込んだ。オイルバス中で加温攪拌を行い、反応温度を 8
0℃ に上げ、反応進行に伴い副生する水を留去しながら反応を続けた。留去した
水の量が理論量に達したところで、反応を終え冷却した。この反応液を分液漏斗
に移し、ベンゼンを 300 mL 加えて、10% の炭酸ナトリウム水溶液、水によ
る分液を行った。その後、減圧濃縮して生成物を 120 g 得た。

【0206】

この生成物の $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR、GC、及び GPC を測定し、ペンタ
エリスリトールとフマル酸 モノ 2-アリルオキシエチルとの縮合物と、ビス（
2-アリルオキシエチル）フマレートモノマー 43%（GC 測定）を含む組成物
であることを確認した。

IR

$$\nu(\text{CO}) = 1727 \text{ cm}^{-1}, \nu(\text{allyl C}=\text{C}) = 1647 \text{ cm}^{-1}$$

【0207】

（実施例 4）

攪拌装置、温度計、コンデンサー、水分定量受器を取り付けた 500 mL ガラ
スフラスコに、実施例 3 で得られたフマル酸 モノ 2-アリルオキシエチル 15
2 g、トリメチロールプロパン 21.5 g、ベンゼン 200 mL、p-トルエン
スルホン酸 0.25 g を仕込んだ。オイルバス中で加温攪拌を行い、反応温度を
80℃ に上げ、反応進行に伴い副生する水を留去しながら反応を続けた。留去し
た水の量が理論量に達したところで、反応を終え冷却した。この反応液を分液漏
斗に移し、ベンゼンを 300 mL 加えて、10% の炭酸ナトリウム水溶液、水によ
る分液を行った。その後、減圧濃縮して生成物を 118 g 得た。

【0208】

この生成物の $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR、GC、及び GPC を測定し、トリメ
チロールプロパンとフマル酸 モノ 2-アリルオキシエチルとの縮合物と、ビス
（2-アリルオキシエチル）フマレートモノマー 30%（GC 測定）を含む組成
物であることを確認した。

IR

$$\nu(\text{CO})=1727\text{cm}^{-1}, \nu(\text{allyl C}=\text{C})=1647\text{cm}^{-1}$$

【0209】

(実施例5)

3 Lガラスフラスコに、実施例3で得られたフマル酸 モノ2-アリルオキシエチル500.7g、THF1.8kgを仕込み、反応系内を窒素置換した後炭酸カリウム345.5gを加えた。発熱が終わった後1時間攪拌し、反応液を氷水で冷却した。一方、p-トルエンスルホニルクロリド524.3gをTHF200gに溶かしたTHF溶液を調整する。反応液の温度が10℃以下になったところで、調整したp-トルエンスルホニルクロリド/THF溶液を加え、30分攪拌した。その後ペンタエリスリトール70.9g、炭酸カリウム691.1gを加え攪拌した。発熱が終わったところで氷水をはずし、反応液を室温に戻しさらに2時間攪拌した。

【0210】

次に反応液を濃縮しその濃縮液を分液漏斗に移し、酢酸エチル2kgを加え、10%の炭酸ナトリウム水溶液、水による分液洗浄を行った。その後、減圧濃縮して生成物を240g得た。この生成物の¹H-NMR、FT-IR、及びGPCを測定し、一般式(12)で表されるペンタエリスリトールとフマル酸 モノ2-アリルオキシエチルとの縮合物であることを確認した。

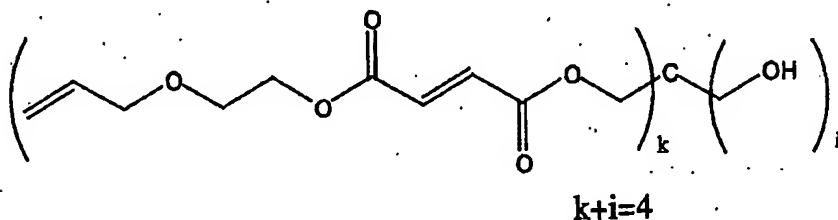
IR

$$\nu(\text{CO})=1727\text{cm}^{-1}, \nu(\text{allyl C}=\text{C})=1647\text{cm}^{-1}$$

【0211】

一般式(12)

【化41】



【0212】

また、得られた生成物のGPCによる分析結果のチャートの面積百分率を、一般式(12)のkの値として表2に示す。

【0213】

【表2】

kの値	4	3	2 ≥
組成比(GPC面積率,%)	88.3	2.2	9.5

【0214】

上記混合物をシリカ担持の薄層クロマトグラフィー(MERCK社製 Pre Coated PLC Plates SILICA GEL 60 F-254)を用い、酢酸エチル/ヘキサン=1/2を展開溶媒として用いることにより、kの値が4及び3の化合物を単離し、NMRをそれぞれ測定することにより上記混合物であることを再確認した。

【0215】

k=4

¹H-NMR

δ(ppm) 6.92 (d, 4H, J = 15.6Hz, -OCOCH=CHCOO-), 6.85 (d, 4H, J = 15.6Hz, -OCOCH=CHCOO-), 5.96~5.86 (m, 4H, CH₂=CH-CH₂-), 5.30 (dd, 4H, J = 17.3Hz, J = 1.47Hz, CH₂=CH-CH₂-), 5.22 (dd, 4H, J = 10.5Hz, J = 1.47Hz, CH₂=CH-CH₂-), 4.38 (t, 8H, J = 4.6Hz, -O-CH₂-CH₂-COO-), 4.34 (s, 8H, C-CH₂-), 4.04 (d, 8H, J = 5.4Hz, CH₂=CH-CH₂-), 3.70 (t, 8H, J = 4.6Hz, -O-CH₂-CH₂-COO-).

I R

ν(CO)=1727cm⁻¹, ν(allyl C=C)=1647cm⁻¹

【0216】

k=3

¹H-NMR

δ(ppm) 6.92 (d, 3H, J = 13.9Hz, -OCOCH=CHCOO-), 6.87 (d, 3H, J = 13.9Hz, -OCOCH=CHCOO-), 5.96~5.86 (m, 3H, CH₂=CH-CH₂-),

5.30 (d, 3H, $J = 17.1\text{Hz}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 5.22 (d, 3H, $J = 10.3\text{Hz}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 4.38 (t, 6H, $J = 4.6\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$), 4.31 (s, 6H, $\text{C}-\text{CH}_2-$), 4.04 (d, 6H, $J = 5.9\text{Hz}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 3.70 (t, 6H, $J = 4.6\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$), 3.63 (s, 2H, $\text{C}-\text{CH}_2-$).

I R

$\nu(\text{CO})=1727\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{allyl C}=\text{C})=1647\text{cm}^{-1}$

【0217】

(実施例6)

3 Lガラスフラスコに、実施例3で得られたフマル酸 モノ2-アリルオキシエチル500.2 g、THF1.8 kgを仕込み、反応系内を窒素置換した後炭酸カリウム345.1 gを加えた。発熱が終わった後1時間攪拌し、反応液を氷水で冷却した。一方、p-トルエンスルホニルクロリド524.3 gをTHF200 gに溶かしたTHF溶液を調整する。反応液の温度が10℃以下になったところで、調整したp-トルエンスルホニルクロリド/THF溶液を加え、30分攪拌した。その後トリメチロールプロパン93.2 g、炭酸カリウム691.0 gを加え攪拌した。発熱が終わったところで氷水をはずし、反応液を室温に戻しさらに2時間攪拌した。

【0218】

次に反応液を濃縮しその濃縮液を分液漏斗に移し、酢酸エチル2 kgを加え、10%の炭酸ナトリウム水溶液、水による分液洗浄を行った。その後、減圧濃縮して生成物を267 g得た。この生成物の $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR、及びGPCを測定し、一般式(13)で表されるトリメチロールプロパンとフマル酸 モノ2-アリルオキシエチルとの縮合物であることを確認した。

【0219】

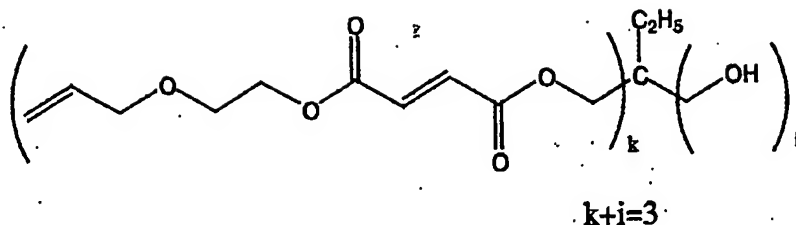
I R

$\nu(\text{CO})=1727\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{allyl C}=\text{C})=1647\text{cm}^{-1}$

【0220】

一般式(13)

【化 4 2】



【0221】

また、得られた生成物のGPCによる分析結果のチャートの面積百分率を、一般式(13)のkの値として表3に示す。

【0222】

【表3】

k の 値	3	2 ≥
組成比 (GPC面積率, %)	91.8	8.2

【0223】

(実施例7)

攪拌子、マグネチックスターラー、ジムロート冷却管、窒素導入管を備えた1L丸底フラスコに、シクロヘキサジオールモノアリルエーテル118.19g、無水マレイン酸148.71g、ヒドロキノンモノメチルエーテル268mg、トルエン363gを加え、窒素雰囲気下110℃で24時間加熱攪拌した。得られた反応物に濃塩酸12.6g、ヒドロキノンモノメチルエーテル267mgを加え、窒素雰囲気下5時間加熱還流した。冷却後、析出した白色沈殿を0.1μmメンブランフィルターで濾別し、濾液を水で分液(500mL×3回)した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥しエバポレーターにて減圧下濃縮したところ、淡黄色粘調液体として162.49g得た。

【0224】

次に攪拌装置、温度計、コンデンサー、水分定量受器を取り付けた500mLガラスフラスコに、先の淡黄色粘調液体53.9g、ペンタエリスリトール6.0g、トルエン50mL、p-トルエンスルホン酸811.8mg、ヒドロキノ

ンモノメチルエーテル 54.6 mg を仕込んだ。オイルバス中で加熱還流を行い、反応進行に伴い副生する水を留去しながら反応を続けた。留去した水の量が理論量に達したところで、反応を終え冷却した。この反応液を分液漏斗に移し、酢酸エチルを 300 mL 加えて、10% の炭酸ナトリウム水溶液、水による分液を行った。その後、硫酸ナトリウムで乾燥し減圧濃縮して生成物を 38.9 g 得た。

【0225】

この生成物の¹H-NMR、FT-IR、GC、及びGPCを測定し、ペンタエリスリトールとフマル酸 モノ 2-アリルオキシシクロヘキシルとの縮合物と、ビス(2-アリルオキシシクロヘキシル)フマレートモノマー 40% (GC測定)を含む組成物であることを確認した。

【0226】

IR

$$\nu(\text{C=O})=1723\text{cm}^{-1}, \nu(\text{allyl C=C})=1645\text{cm}^{-1}$$

【0227】

(実施例 8)

攪拌子、マグネチックスターラー、ジムロート冷却管、窒素導入管を備えた 1 L 丸底フラスコに、シクロヘキサジオールモノアリルエーテル 118.19 g、無水マレイン酸 148.71 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 268 mg、トルエン 363 g を加え、窒素雰囲気下 110℃ で 24 時間加熱攪拌した。得られた反応物に濃塩酸 12.6 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 267 mg を加え、窒素雰囲気下 5 時間加熱還流した。冷却後、析出した白色沈殿を 0.1 μm メンブランフィルターで濾別し、濾液を水で分液(500 mL × 3 回)した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥しエバポレーターにて減圧下濃縮したところ、淡黄色粘調液体として 162.49 g 得た。

【0228】

次に 3 L ガラスフラスコに、先に得られた淡黄色粘調液体 60.8 g、THF 200 mL を仕込み、反応系内を窒素置換した後炭酸カリウム 22 g を加えた。発熱が終わった後 1 時間攪拌し、反応液を氷水で冷却した。反応液の温度が 10

℃以下になったところで、p-トルエンスルホニルクロリド7.6gを加え、30分攪拌した。その後ペンタエリスリトール5.4gを加え攪拌した。反応液を室温に戻し12時間攪拌した。次に反応液を濃縮しその濃縮液を分液漏斗に移し、酢酸エチル500mLを加え、10%の炭酸ナトリウム水溶液、水による分液洗浄を行った。その後、減圧濃縮して生成物を30g得た。この生成物の¹H-NMR、FT-IR、及びGPCを測定し、一般式(14)で表されるペンタエリスリトールとフマル酸モノ2-アリルオキシシクロヘキシルとの縮合物であることを確認した。

【0229】

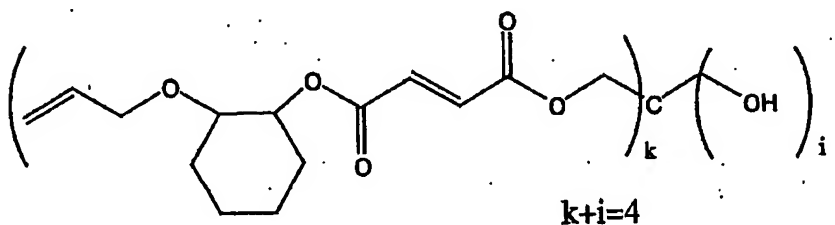
IR

$\nu(\text{C=O})=1723\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{allyl C=C})=1645\text{cm}^{-1}$

【0230】

一般式(14)

【化43】



【0231】

また、得られた生成物のGPCによる分析結果のチャートの面積百分率を、一般式(14)のkの値として表4に示す。

【0232】

【表4】

k の値	4	3	2 ≥
組成比(GPC面積率,%)	8.2.2	2.0	15.8

【0233】

(実施例9~14)

実施例3で得られた混合物50g、トルエン50g、ヒドロキノンモノメチルエーテル (MEHQ) 10mg、5% Pd-Al₂O₃ 15gを加え、反応系内を質素置換した後140℃で3時間加熱攪拌した。冷却後反応液より5% Pd-Al₂O₃を濾過により除去し、濾過液よりトルエンを減圧留去することにより、淡黄色粘調液体を48g得た。¹H-NMRを測定し、アリル基及びプロペニル基のピークを比較することにより、98%がプロペニル基へ異性化していることを確認した。

【0234】

同様の操作を行うことにより、実施例4、実施例5、実施例6、実施例7、実施例8で得られた混合物についても異性化反応を行った。その結果を表5にまとめた。

【0235】

【表5】

実施例	仕込み					反応成績
	反応に使用した原料 が記載された実施例	原料 (g)	トルエン (g)	触媒 (g)	MEHQ (mg)	異性化率 (%)
9	3	50	50	15	10	98
10	4	50	50	15	10	100
11	5	85	85	25	18	100
12	6	50	50	15	10	98
13	7	50	50	15	10	98
14	8	50	50	15	10	99

【0236】

(実施例15～24)

上記実施例で得られた本発明のフマル酸エステル誘導体をガラス基盤上に塗布してUV硬化または熱硬化を行い、硬化膜の表面硬度を調べた。尚、表面硬度はJISK5400の鉛筆引っかき試験に準じた。

【0237】

結果を表6に示す。

【0238】

【表6】

	フマル酸エステル 誘導体	硬化法	硬化条件		鉛筆 硬度
			開始剤	温度-時間/UV照射量	
実施例15	実施例1の化合物	熱	なし	150℃-1h	5H
実施例16	実施例3の化合物	熱	なし	150℃-1h	6H
実施例17	実施例4の化合物	熱	DCP ¹⁾ 2%	150℃-0.5h	6H
実施例18	実施例5の化合物	熱	DCP ¹⁾ 2%	150℃-0.5h	7H
実施例19	実施例6の化合物	UV	IRG184 ²⁾ 5%	900mj/cm ²	6H
実施例20	実施例8の化合物	熱	なし	150℃-1h	7H
実施例21	実施例9の化合物	UV	IRG184 ²⁾ 5%	300mj/cm ²	7H
実施例22	実施例10の化合物	UV	IRG184 ²⁾ 5%	300mj/cm ²	6H
実施例23	実施例11の化合物	UV	IRG184 ²⁾ 5%	300mj/cm ²	7H
実施例24	実施例11の化合物	熱	なし	150℃-1h	8H
実施例25	実施例12の化合物	熱	なし	150℃-1h	7H
実施例26	実施例14の化合物	UV	IRG184 ²⁾ 5%	300mj/cm ²	7H
比較例1	比較例1の化合物	UV	IRG184 ²⁾ 5%	1200mj/cm ²	HB
比較例2	比較例2の化合物	熱	DCP ¹⁾ 2%	150℃-1h	2H

1) DCP: ジ・ケミカル・オキッド、2) IRG184: イルカ・キュア-184 (1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルエタン) チカ・スベ

シリテ-ケミカル社製

【0239】

(比較例1)

蒸留装置のついた1Lフラスコに、ジメチルフマレート144g、エチレングリコールモノア릴エーテル245g、ジブチル錫オキシド0.2gを仕込んで、窒素下、140℃に加熱を行い、副生するメタノールを留去した。メタノールが理論量の70%に達したところで、反応系内を徐々に減圧して、メタノールの留去を速めて、最終的には約400Paまで減圧して、理論量のメタノールと残存したエチレングリコールモノア릴エーテルを完全に留去した。反応液を室温まで冷却後、283gの生成物を取り出した。得られた生成物の¹H-NMR、FT-IRを測定して、ビス(2-アリルオキシエチル)フマレートであること

を確認した。

【 0 2 4 0 】

これをガラス基盤上に塗布してUV硬化を行い、硬化膜の表面硬度を調べた。
尚、表面硬度はJ I S K 5 4 0 0 の鉛筆引っかかり試験に準じた。

結果を表 6 に示す。

【 0 2 4 1 】

(比較例 2)

蒸留装置のついた 1 L フラスコに、ジメチルフマレート 1 4 4 g、ヒドロキシブチルビニルエーテル 2 7 9 g、酢酸亜鉛 0. 2 g、重合禁止剤である IRGANOX 1 0 1 0 を 0. 3 g を仕込んで、窒素下、1 4 0 ℃ に加熱を行い、副生するメタノールを留去した。メタノールが理論量の 7 0 % に達したところで、反応系内を徐々に減圧して、メタノールの留去を速めて、最終的には約 4 0 0 P a まで減圧して、理論量のメタノールと残存したヒドロキシブチルビニルエーテルを完全に留去した。反応液を室温まで冷却後、2 9 7 g のビス (4 - ビニルオキシブチル) マレートを得た。

【 0 2 4 2 】

これをガラス基盤上に塗布して熱硬化を行い、硬化膜の表面硬度を調べた。尚、表面硬度は J I S K 5 4 0 0 の鉛筆引っかかり試験に準じた。

結果を表 6 に示す。

【 0 2 4 3 】

(実施例 2 7 ~ 3 3)

本発明のフマル酸エステル誘導体の組成物を P E T フィルムまたはガラス基盤上に塗布して UV 硬化または熱硬化を行い、硬化膜の表面硬度を調べた。また、硬化表面のベタツキがないタックフリーのものをタック性 O、ベタツキがあるものを X とした。

【 0 2 4 4 】

硬化は、以下の条件で行った。

i) 熱硬化

温度 1 5 0 ℃ - 1 時間

ii) UV硬化

開始剤：イルガキュア-184 5%

照射量：300mj/cm²

結果を表7に示す。

【0245】

【表7】

		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	比較例3	比較例4
配合 重 量 比 %	実施例1化合物	70	50	50	80	50	80	60	100	100
	実施例10化合物									
	実施例11化合物									
	実施例12化合物									
	PE-TA ³⁾	30	50	50	20	50	20	20	20	20
	80MFA ⁴⁾									
	8524 ⁵⁾									
	BPF ⁶⁾									
硬化法		①	①	①	①	②	②	②	①	②
膜 性	タック性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
	鉛筆硬度	5H	6H	7H	6H	2H	2H	2H	—	F
基材		ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	PET	PET	PET	ガラス	PET

3) PE-TA：ペンタエリスリトールトリアクリレート

4) イソキニステル80MFA：共栄社化学(株)製イソキニステル商品名

5) 不飽和ポリエステル8524：日本ビニル(株)製商品名

6) BPF：ビス[2-(1-フェノキシ)エチル]フマレート

【0246】

【発明の効果】

以上のように、本発明のフマル酸エステル誘導体は、従来のものに比べ、一分子中にフマレート基を2個以上有し、末端のアルケニルオキシ基との共重合性が高いことから、架橋度が上がり、従って表面硬度に優れた硬化物を提供することができる。また他の重合性化合物との組成物についても、同様に硬化性改善、表面硬度の向上を目的として使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化性と表面硬度に優れた重合性組成物及びその硬化物の提供。

【解決手段】 一分子中にフマレート基を 2 個以上有し、末端のアルケニルオキシ基との共重合性が高い新規なフマル酸エステル誘導体、該誘導体の製造方法、該誘導体を含む重合性組成物及びその硬化物の提供。

【選択図】 なし

特2000-218179

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-218179
受付番号	50000910706
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 7月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 7月19日

次頁無

特2000-218179

出願・人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名 昭和電工株式会社